

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092294

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/36
 B23K 1/19
 C04B 35/56
 C04B 35/65
 C04B 37/02
 C22C 1/09
 C30B 33/00

(21)Application number : 09-255291

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP
TANAKA SHUNICHIRO

(22)Date of filing : 19.09.1997

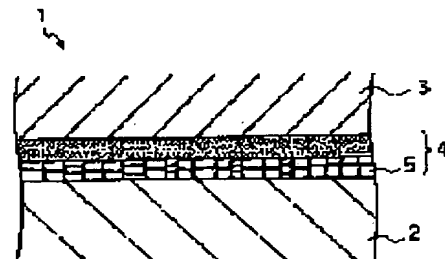
(72)Inventor : IWAMOTO TOMOHIRO
TANAKA SHUNICHIRO

(54) SILICON CARBIDE-METAL COMPOSITE MATERIAL, ITS PRODUCTION, FLAKY TITANIUM CARBIDE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the joint strength, the stability of joint interface, etc. between an SiC single crystal and a metal layer containing active metal in high reproducibility.

SOLUTION: This SiC-metal composite material 1 comprises an SiC single crystal 2 and a metal layer 3 containing an active metal and jointed to the surface of the single crystal. A reaction layer 4 composed mainly of a compound of the active metal and the SiC-constituting elements is formed at the interface between the SiC single crystal 2 and the metal layer 3. A layer of a compound of the active metal and carbon and having stable grain boundary, e.g. a TiC layer 5, is formed at least at the side of the SiC single crystal 2. Such interface layer can be produced by reacting a molten metal material containing active metal with an SiC single crystal while drawing the metal in a direction nearly perpendicular to the (0001) plane of the SiC single crystal. A flaky TiC having S3 stable grain boundary can be produced when the SiC single crystal has sufficiently thin thickness.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92294

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 3 0 B 29/36		C 3 0 B 29/36 A
B 2 3 K 1/19		B 2 3 K 1/19 B
C 0 4 B 35/56		C 0 4 B 37/02 A
35/65		C 2 2 C 1/09 A
37/02		C 3 0 B 33/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-255291

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 594053785

田中 俊一郎

神奈川県横浜市瀬谷区本郷1-35-12

(72) 発明者 岩本 知広

神奈川県横浜市金沢区富岡東二丁目5-2
-301

(72) 発明者 田中 俊一郎

神奈川県横浜市瀬谷区本郷1-35-12

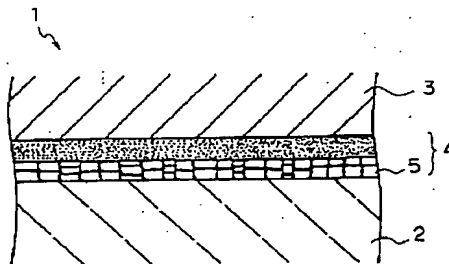
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素-金属複合体とその製造方法、および薄片状炭化チタンとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 SiC単結晶体と活性金属を含む金属層との接合強度、接合界面の安定性などを再現性よく高める。

【解決手段】 SiC単結晶体2と、その表面に接合配置された活性金属を含む金属層3とを具備するSiC-金属複合体1である。SiC単結晶体2と金属層3との界面には、SiCの構成元素と活性金属との化合物を主成分とする反応層4が形成されていると共に、少なくともSiC単結晶体2側には安定粒界を有する活性金属と炭素との化合物層、例えばTiC層5が生成している。このような界面層は、溶融させた活性金属を含む金属材料を、SiC単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、SiC単結晶体と反応させることで得ることができる。また、SiC単結晶体が十分に薄い場合には、Σ3の安定粒界を有する薄片状TiCが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化ケイ素単結晶体と、前記炭化ケイ素単結晶体の表面に接合配置された、活性金属を含む金属層とを具備する炭化ケイ素-金属複合体であって、前記炭化ケイ素単結晶体と前記金属層との界面に、前記炭化ケイ素単結晶体の構成元素と活性金属との化合物を主成分とする反応層が形成されていると共に、少なくとも前記炭化ケイ素単結晶体側には安定粒界を有する前記活性金属と炭素との化合物層が生成していることを特徴とする炭化ケイ素-金属複合体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の炭化ケイ素-金属複合体において、

前記活性金属はチタンであり、前記活性金属と炭素との化合物として炭化チタンが生成していることを特徴とする炭化ケイ素-金属複合体。

【請求項 3】 炭化ケイ素単結晶体上に活性金属を含む金属材料を配置した後、前記活性金属を含む金属材料を溶融させる工程と、

溶融させた前記活性金属を含む金属材料を、前記炭化ケイ素単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、前記炭化ケイ素単結晶体と反応させて、安定粒界を有する前記活性金属と炭素との化合物層を含む反応層を前記炭化ケイ素単結晶体と前記金属層との界面に形成する工程とを有することを特徴とする炭化ケイ素-金属複合体の製造方法。

【請求項 4】 薄片状の炭化チタンであって、前記炭化チタンは $\Sigma 3$ の安定粒界を有することを特徴とする薄片状炭化チタン。

【請求項 5】 薄片状の炭化ケイ素単結晶体上にチタンを含む金属材料を配置した後、前記チタンを含む金属材料を溶融させる工程と、

溶融させた前記チタンを含む金属材料を、前記薄片状の炭化ケイ素単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、前記薄片状の炭化ケイ素単結晶体と反応させて、安定粒界を有する薄片状炭化チタンを生成する工程とを有することを特徴とする薄片状炭化チタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭化ケイ素-金属複合体とその製造方法、および薄片状炭化チタンとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、SiC（炭化ケイ素）などのセラミックス材料は、金属などの従来材料にない各種特性を有することから、各種部品材料として応用展開されている。例えば、SiCの耐熱性、耐磨耗性、軽量・高強度などの特性を利用して、構造・機械部品などへの適用が進められている。ただし、SiCを含むセラミックス材料は本質的に脆いという欠点を有しており、このよ

うな欠点を補うためには金属材料と接合一体化して使用することが一般的である。

【0003】上記したようなSiC材料と金属材料との接合には、例えばAg-Cu-Ti合金のような活性な金属を含むろう材（活性金属ろう材）が用いられており、このような活性金属ろう材層を予めSiC材料上に形成することが行われている。活性金属ろう材層は、各金属箔の積層体、合金箔、合金粉末などをSiC材料上に配置した後、活性金属ろう材の融点以上の温度で加熱処理することにより形成される。

【0004】一方、SiCは半導体特性を示し、また耐圧特性に優れていることから、高速スイッチング動作を必要とする高耐圧のショットキー・ダイオードの構成材料などとしても注目されている。また、従来からバリスタの形成材料としてもSiCは用いられている。このように、SiCを電子部品に使用する場合、電極の形成などを目的として、SiC表面にAg-Cu-Ti合金のような活性金属を含む金属層（メタライズ層）を形成することが行われている。このようなメタライズ層の形成は、ろう材層の形成と同様に実施されている。

【0005】上述したような活性金属を含有する金属層（ろう材層もしくはメタライズ層）をSiC材料の表面に形成する場合、従来はSiC材料の表面に対して活性金属含有ろう材もしくはメタライズ材料を十分に濡れ広がらせることを主眼とした条件で熱処理することが一般的である。しかしながら、従来の熱処理条件ではSiCとAg-Cu-Ti合金との界面における反応生成物、もしくはSiCとAg-Cu-Ti合金との直接的な反応生成物の制御などが十分に行われていなかったことから、反応生成物の状態などによっては接合界面が不安定になるというような問題があった。さらに、接合界面に形成される反応生成物によっては、SiCと電極との間の接触抵抗が増大するというような問題があった。

【0006】また、SiC上にAg-Cu-Ti合金層のような活性金属を含む金属層を熱処理により形成する場合、SiCとAg-Cu-Ti合金とが反応して、界面に反応生成物が形成されることは知られている。しかし、反応生成物自体の安定性や組成などを制御するようなことは行われていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のSiC材料上への活性金属を含む金属層（ろう材層もしくはメタライズ層）の形成方法では、接合界面が不安定になったり、界面での電気抵抗が大きくなる場合があるというような問題があった。このようなことから、SiCと活性金属含有金属層との界面の制御性や反応生成物の制御性などを高めることによって、接合界面の安定性などを十分にかつ再現性よく向上させることが望まれている。

【0008】本発明は、このような課題に対処するため

10

20

30

40

50

になされたもので、炭化ケイ素単結晶体と活性金属を含む金属層との接合強度、接合界面の安定性などを再現性よく高めることを可能にした炭化ケイ素-金属複合体およびその製造方法を提供することを目的としている。また、本発明の他の目的は、上記したような界面および反応生成物の制御性を高めることによって、反応生成物として薄片状炭化チタンを得る方法およびそのような方法により得られる薄片状炭化チタンを提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の炭化ケイ素-金属複合体は、炭化ケイ素単結晶体と、前記炭化ケイ素単結晶体の表面に接合配置された、活性金属を含む金属層とを具備する炭化ケイ素-金属複合体であって、前記炭化ケイ素単結晶体と前記金属層との界面に、前記炭化ケイ素単結晶体の構成元素と活性金属との化合物を主成分とする反応層が形成されていると共に、少なくとも前記炭化ケイ素単結晶体側には安定粒界を有する前記活性金属と炭素との化合物層が生成していることを特徴としている。

【0010】また、本発明の炭化ケイ素-金属複合体の製造方法は、炭化ケイ素単結晶体上に活性金属を含む金属材料を配置した後、前記活性金属を含む金属材料を溶融させる工程と、溶融させた前記活性金属を含む金属材料を、前記炭化ケイ素単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、前記炭化ケイ素単結晶体と反応させて、安定粒界を有する前記活性金属と炭素との化合物層を含む反応層を前記炭化ケイ素単結晶体と前記金属層との界面に形成する工程とを有することを特徴とする。

【0011】本発明においては、溶融させた活性金属を含む金属材料を、炭化ケイ素単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、炭化ケイ素単結晶体と反応させているため、少なくとも炭化ケイ素単結晶体側には安定粒界を有する活性金属と炭素との化合物層、例えば炭化チタン層が生成する。このように、安定粒界を有する化合物層を反応層として接合界面に形成することによって、炭化ケイ素単結晶体と活性金属を含む金属層との接合強度、接合界面の安定性などを再現性よく高めることができる。

【0012】本発明の薄片状炭化チタンは、上述した本発明の炭化ケイ素-金属複合体における界面生成物をさらに発展させたものである。すなわち、本発明の薄片状炭化チタンは、Σ3の安定粒界を有する炭化チタンからなることを特徴としている。また、本発明の薄片状炭化チタンの製造方法は、薄片状の炭化ケイ素単結晶体上にチタンを含む金属材料を配置した後、前記チタンを含む金属材料を溶融させる工程と、溶融させた前記チタンを含む金属材料を、前記薄片状の炭化ケイ素単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、前記薄片状の

炭化ケイ素単結晶体と反応させて、安定粒界を有する薄片状炭化チタンを生成する工程とを有することを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0014】図1は、本発明の炭化ケイ素-金属複合体の一実施形態の要部構造を模式的に示す断面図である。同図に示す炭化ケイ素(SiC)-金属複合体1は、SiC単結晶体2の表面に金属層3を接合配置した構造を有している。SiC単結晶体2は特に限定されるものではなく、その厚さも任意とすることができる。ただし後述する薄片状炭化チタン(TiC)の形成材料としてSiC単結晶体2を使用する場合には、SiC単結晶体2の厚さは200nm以下とすることが好ましい。

【0015】SiC単結晶体2上には、活性金属を含む金属層(以下、活性金属含有金属層と記す)3が活性金属ろう材層やメタライズ層として形成されている。活性金属含有金属層3には、例えばTi、Zr、Hf、Nb、Alなどの活性金属を添加した金属層形成材料が用いられる。この金属層形成材料のベースとなる金属材料としては、Ag-Cu合金、Cuなどが挙げられる。

【0016】上記したような活性金属は、金属層形成材料中に1~10重量%程度の範囲で含有させることが好ましい。活性金属量が1重量%未満であると、後に詳述する反応層としての化合物層の生成量が不足して、SiC単結晶体2との接合強度を十分に高めることができない。また、薄片状TiCを良好に形成することができない。一方、10重量%を超えると化合物層量が増大しすぎて接合強度を低下させるおそれがある。

【0017】これらのうち、特に活性金属としてTiを含むAg-Cu-Ti合金が好ましく用いられる。Ag-Cu-Ti合金は、ろう材層およびメタライズ層のいずれとしても良好な機能を有している。また、活性金属としてのTiは特にSiCとの反応性に優れることから、SiC単結晶体2と活性金属含有金属層3との接合強度の向上、また薄片状TiCの形成に大きく貢献する。

【0018】上述したような活性金属含有金属層3は、まず金属層の主形成材料および活性金属を含む合金箔、合金粉末、あるいは各金属箔の積層体などをSiC単結晶体2上に所望形状に配置した後、用いた活性金属含有金属材料の融点以上の温度で熱処理することにより形成される。このような熱処理において、活性金属含有金属材料は溶融され、SiC単結晶体2の表面を拡散する(濡れ広がる)。

【0019】活性金属含有金属材料の拡散に伴って、SiC単結晶体2の部分的もしくは全体的な溶融および活性金属との反応が起こり、SiC単結晶体2と活性金属含有金属層3との界面には、SiC単結晶体の構成元素

であるSiやCと活性金属とを含む化合物層が反応層4として生成する。なお、後述するように、SiC単結晶体2が例えば200nm以下と薄い場合には、SiC単結晶体2全体が活性金属と反応する。

【0020】ここで、上記した熱処理において溶融させた活性金属含有金属材料は、図2に示すように、SiC単結晶体2の(0001)面(c面)と略直交する方向に延伸させつつ、SiC単結晶体2と反応させる。このように、溶融させた活性金属含有金属材料をSiC単結晶体2の(0001)面と略直交する方向に延伸させつつ、溶融金属材料中の活性金属とSiC単結晶体2とを反応させることによって、溶融金属材料の進行(拡散)に伴いSiCが順に溶融し、溶融したSiCと活性金属とが反応して活性金属と炭素との化合物、例えば炭化チタン(TiC)が生成する。この際、溶融金属材料の進行方向がSiC単結晶体2の(0001)面と略直交していると、図2(b)に示すように、安定粒界を有するSiC単結晶体2の構成元素、特に炭素と活性金属との化合物、例えば $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC5が順に生成する。ここで、反応生成物としての化合物は、SiC単結晶体2の厚さや活性金属含有金属材料中の活性金属量などに応じて生成されるため、例えばTiC5の生成量によっては活性金属含有金属層3側の反応生成物の粒界は各種の Σ 値をとる場合がある。このような場合においても、図3に示すように、SiC単結晶体2側には例えば $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC5が形成される。なお図3における反応層4中の $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC5以外は、Ti₁Si₁、Ti₂Siなどのシリサイドを含むものである。

【0021】なお、上記した Σ 値は、結晶構造および格子常数が等しい2つの結晶が結晶粒界を挟んで、どのような方位でどのような間隔の周期構造を生成しているかなどを示す指標である。すなわち、2つの結晶がある界面で接している状態を考えた場合、両結晶の貫通格子を想定して、それらが特定の有理結晶軸の回りに回転関係にあると仮定すると、回転角がある特定値をとるときに両結晶の一部の格子点が重なる。この重なった位置の作る格子を対応格子(Coincidence Site Lattice:CSL)と呼び、両結晶の格子点のうち1/ Σ の割合で格子点が一致するとき、そのCSLを Σ 値(常に奇数)で表示する。立方晶系における同一結晶を除く最も単純な対応格子は $\Sigma 3$ 粒界である。

【0022】上述したように、SiC単結晶体2と活性金属含有金属層3との界面に生成された反応層4中の少なくともSiC単結晶体2側に、例えば $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC5のような活性金属と炭素との化合物(反応生成物)を生成することによって、SiC単結晶体2と活性金属含有金属層3との界面を再現性よく安定化させることができ、また接合強度についても向上させることができる。さらに、反応層4中の安定粒界を有す

る生成物層がTiC層5である場合、例えばシリコンカーバイドに比べてTiCは導電性に優れる。従って、電極などとして活性金属含有金属層3を用いる場合には、SiC単結晶体2と電極との良好かつ安定なコンタクトを得ることができる。

【0023】一方、溶融金属材料の進行方向がSiC単結晶体の(0001)面と平行とした場合には、溶融金属材料の進行方向に生成する化合物、例えばTiCの粒界は各種 Σ 値をとり、不安定な状態となる。上述したように、溶融金属材料の進行方向(拡散方向)をSiC単結晶体2の(0001)面と略直交する方法とすることによって、はじめて反応層4中に安定粒界を有する化合物(反応生成物)層、例えば $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC層5を生成することが可能となる。

【0024】溶融金属材料の進行方向(拡散方向)をSiC単結晶体2の(0001)面と略直交する方向とするためには、例えばワイヤ状部材で強制的に溶融させた活性金属含有金属材料を拡散させたり、あるいはSiC単結晶体2の(0001)面と略直交する方向に予め溝を形成しておき、この溝に沿って溶融金属材料を拡散させればよい。これら以外の他の方法によって、溶融金属材料をSiC単結晶体2の(0001)面と略直交する方向に拡散させてもよい。

【0025】上述した実施形態では、例えば $\Sigma 3$ の安定粒界を有するTiC層5を界面反応物として生成する場合について説明したが、当初のSiC単結晶体2の厚さが200nm以下と薄い場合には、SiC単結晶体2全体が活性金属と反応する。このような場合には、溶融金属材料の進行(拡散)に伴いSiC単結晶体2全体が順に溶融し、溶融金属材料中の活性金属と溶融したSiC単結晶体2とが反応することによって、図4(a)に示すように、SiC単結晶体2全体が順次炭化チタン(TiC)5となる。

【0026】この際、上述したように溶融金属材料の進行方向をSiC単結晶体2の(0001)面(c面)と略直交する方向とすることによって、図4(b)に示すように、最終的に $\Sigma 3$ の安定粒界を有する薄片状のTiC5'が得られる。具体的な条件は界面反応させる場合と同様である。このようにして得られる薄片状TiC5'は、上記したように $\Sigma 3$ の安定粒界を有するものであり、導電性や強度(クラック制御)などに優れるため、例えば各種の電子部品材料として有効に使用し得るものである。また、薄片状TiC5'上には金属層3が形成されているため、これを電極などとして利用することによって、各種の電子部品をより容易に作製することができる。

【0027】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について述べる。

【0028】実施例1

まず、薄片化したSiC単結晶体(厚さ50nm)を用意し、このSiC単結晶体上にAg-27.4wt%Cu-4.9wt%Ti合金箔をのせ、これを真空室内の高温ステージ上に配置した。この状態で、 1×10^{-4} Paの真空下で1073Kに加熱した。この加熱処理において溶解させたAg-Cu-Ti合金は、SiC単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させた。この溶解合金の延伸はワイヤなどで徐々に引き伸ばすことにより行った。

【0029】溶解合金とSiC単結晶体との反応の様子を電子顕微鏡により観察した。SiC単結晶体は溶解合金の延伸にしたがって、溶解合金中に徐々に溶け込むと共に溶解合金中のTiと反応してTiCを生成することが確認された。

【0030】冷却後の試料の状態をさらに詳細に調べたところ、当初の薄片状SiC単結晶体の厚さが50nm程度と十分に薄いため、SiC単結晶体はほぼ全体的にTiCになっており、薄片状TiCが得られていることが確認された。さらに、得られた薄片状TiCは多結晶体であったものの、その粒界のΣ値はほぼ全体的に3であり、安定粒界を有する薄片状TiCであることが確認された。

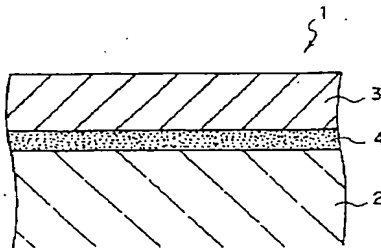
【0031】このように、溶解させたAg-Cu-Ti合金をSiC単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させることによって、安定な薄片状TiCを得ることができる。

【0032】一方、本発明との比較例として、溶解させたAg-Cu-Ti合金をSiC単結晶体の(0001)面と略平行な方向に延伸させたところ、同様な薄片状TiCが得られたが、このTiCの粒界のΣ値は3~27とばらついており、不安定な状態であった。

【0033】実施例2

まず、SiC単結晶基板を用意し、このSiC単結晶基板上にAg-27.4wt%Cu-4.9wt%Ti合金箔をのせ、これを真空室内の高温ステージ上に配置した。この状態で、 1×10^{-4} Paの真空下で1073Kに加熱した。この加熱処理において、溶解させたAg-Cu-Ti合金は、SiC単結晶体の(0001)面と略直交する方向に延伸させた。

【図1】



*【0034】溶解合金とSiC単結晶基板との反応の様子を電子顕微鏡により観察した。SiC単結晶基板は溶解合金の延伸にしたがって、表面層側のSiCが溶解合金中に徐々に溶け込むと共に、溶解合金中のTiと反応してTiCを生成することが確認された。

【0035】冷却後の試料の状態をさらに詳細に調べたところ、合金層とSiC単結晶基板との界面には反応層が形成されており、さらにSiC単結晶側にはΣ値がほぼ全体的に3であるTiC層が形成されていることが確認された。

【0036】このように、溶解させたAg-Cu-Ti合金をSiC単結晶基板の(0001)面と略直交する方向に延伸させることによって、安定粒界を有する反応生成物層が界面に形成され、接合界面の安定性などに優れたSiC-金属複合体を得ることができる。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、安定な界面状態を有するSiC-金属複合体、もしくは薄片状TiCを得ることができる。これらはSiCと金属層との界面の安定化やろう付け接合の安定化などに寄与するだけでなく、新規な電子材料としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のSiC-金属複合体の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】 図1に示すSiC-金属複合体の製造過程および界面構造を模式的に示す図である。

【図3】 図1に示すSiC-金属複合体の界面構造の他の形態を模式的に示す断面図である。

30 【図4】 本発明の薄片状TiCの製造過程および微細構造を模式的に示す図である。

【符号の説明】

1……SiC-金属複合体

2……SiC単結晶体

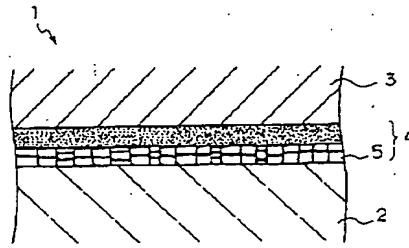
3……活性金属含有金属層

4……反応層

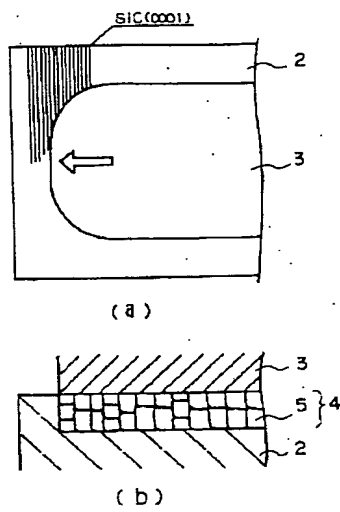
5……TiC層

* 5'…薄片状TiC

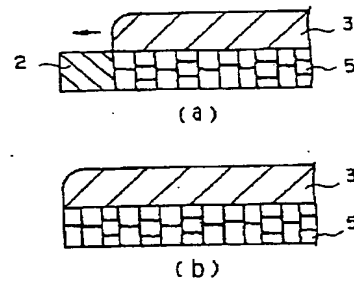
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 2 2 C 1/09

C 3 0 B 33/00

識別記号

F I

C 0 4 B 35/56

35/65

S